

15-лекция.

Молекулалардың электрондық спектрлері. Электрондық-тербеліс спектрлері. Дөрекі тербелістік түзіліс: прогрессиялар. Франк-Кондон принципі. Электрондық-тербеліс жолақтарының нәзік түзілісі. Молекуланың ыдырауы.

14.1. Молекулалардың электрондық спектрлері

Молекулалардың электрондық спектрлері бейнеленеді.

Екі атомды молекулалардың электрондық спектрлерінде байқала-тын негізгі заңдылықтарды Борн-Оппенгеймер жуықтауы шеңберінде түсінуге болады. Осы жуықтауды былай жазуға болатындығы айтылған болатын:

$$E = E_{эл} + E_{терб} + E_{айн} \quad (14.1)$$

Бұдан молекуланың электрондық, тербеліс, айналыс энергиялары бір-бірінен тәуелсіз болатындығы көрінеді. Сонда молекуланың толық энергиясының өзгерісі мынаған тең:

$$\Delta E = \Delta E_{эл} + \Delta E_{терб} + \Delta E_{айн}$$

Теңдеудің оң жағындағы әрбір жеке қосылғыш шамалары арасындағы қатынас мынадай болады:

$$\Delta E_{эл} = \Delta E_{терб} \cdot 10^3 = \Delta E_{айн} \cdot 10^6$$

Осыдан тербеліс энергиясының өзгерістері электрондық спектрдің “дөрекі” түзілісін, ал айналыс энергиясының өзгерістері электрондық спектрдің “нәзік” түзілісін тудыратындығы түсінікті.

Түсінікті болу үшін алдымен айналыс тудыратын нәзік түзілісті ескермей, электрондық спектрлердің сыртқы түрін және дөрекі, тербеліс түзілісін қарастырамыз.

Дөрекі тербелістік түзіліс: прогрессиялар. Айналысқа байланысты нәзік түзілісті ескермегенде (14.1) формуланы мына түрде жазуға болады

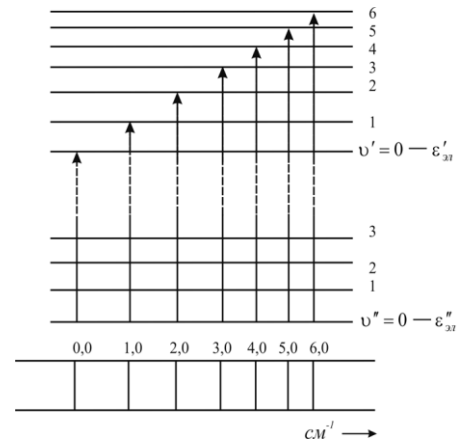
$$E = E_{эл} + E_{терб} \quad \text{немесе} \quad \varepsilon = \varepsilon_{эл} + \varepsilon_{терб} \quad (\text{см}^{-1})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{эл} + \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}_e - x_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\nu}_e \quad (\text{см}^{-1}),$$

$$\nu = 0, 1, 2, \dots$$

Осы теңдеуге сәйкес энергия деңгейлері таңдалып алынған екі $\varepsilon_{эл}$ мәндері үшін 14.1-суретте көрсетілген.

Қарастыруды оңайлату үшін негізгі электрондық күйден болатын жұтылу спектрін қарастырайық. Осы жағдайда барлық молекулалар іс жүзінде ең төменгі тербеліс күйінде, яғни $\nu''=0$ күйінде болады. Сондықтан 14.1-суретте көрсетілген көшулердің ғана елеулі интен-сивтігі болады. Бұлар ν' және ν'' мәндері бойынша белгіленген, яғни (0,0), (1,0), (2,0) және т.т. Көшулердің осындай жиынтығы ν' -прогрессия деп ата-лады (осы жиынтықтағы әрбір сызық кеңейген және жайылған жолақ). Жиілік өскенде прогрессия жолақтары өзара жақындаса беретіндігін 14.1-суреттен көруге болады. Осы жоғары тербеліс күйлерінің ангармониялығы, қозған тербеліс деңгейлерінің жақындасуын тудырады.



14.1-сурет

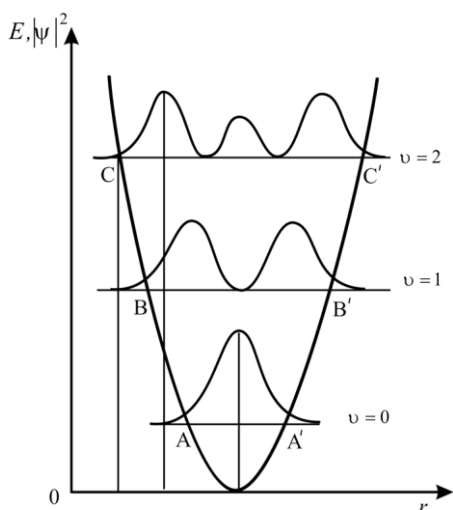
$$\Delta \varepsilon = \Delta \varepsilon_{эл} + \Delta \varepsilon_{терб},$$

$$\bar{\nu}_{снэксп} = (\varepsilon' - \varepsilon'') + \left[\left(\nu' + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}'_e - x'_e \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\nu}'_e \right] - \left[\left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) \tilde{\nu}''_e - x''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2 \tilde{\nu}''_e \right] \quad (14.2)$$

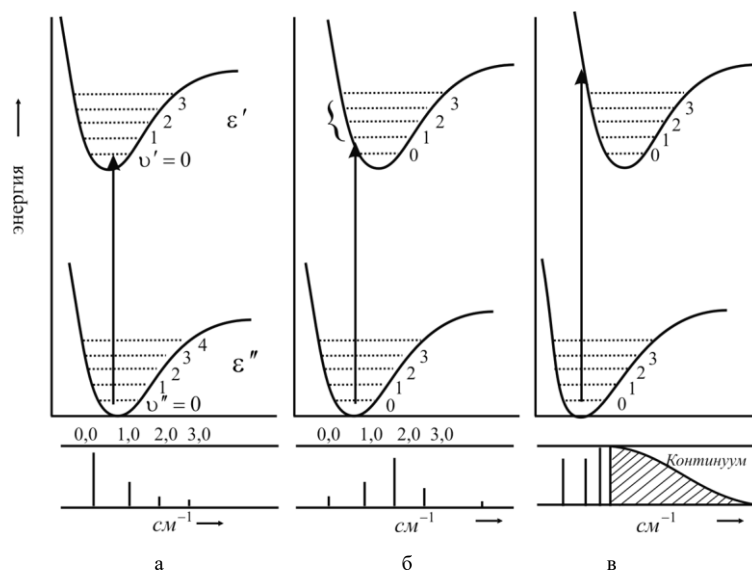
Осыдан, егер берілген прогрессияда 5-6 жолақ байқалатын болса, онда бұлардың спектрдегі орындары бойынша $\tilde{\nu}'_e$, x'_e , $\tilde{\nu}''_e$, x''_e мәндерін, және электрондық деңгейлердің ($\varepsilon' - \varepsilon''$) арақашықтығын есептеп табуға болады. Сонымен, жолақ спектрден тек негізгі күй емес, қозған күйлердің де тербеліс жиілігін және ангармоникалық тұрақтысын анықтауға болады.

Франк-Кондон принципі. Электрондық көшу кезіндегі тербеліс кванттық санының өзгерісіне кванттық механика ешқандай шектеу қоймайды. Осыған қарамастан прогрессиядағы тербеліс жолақтарының интенсивтіктері әр түрлі болады екен. Бір спектрлерде ең күшті жолақ (0,0)-көшудің жолағы болады, ал басқа спектрлерде ν' -нің кейбір мәндерінде жолақтар интенсивтігі максимумға жетеді, ал кейбір спектрлерде ν' мәндері үлкен бірнеше жолақ байқалады да, бұлар континуумға ұласады. Спектрлердің барлық осы түрлері Франк-Кондон принципі шеңберінде жақсы түсіндіріледі. Осы принципке сәйкес, электрондық көшудің тез өтетіндігі соншалықты, көшу кезінде тербеліс жасап тұрған молекула өзінің ядроаралық қашықтығын елеулі түрде өзгертіп үлгермейді.

14.3-суретте көрсетілген, үш әр түрлі жағдай кездесуі мүмкін. *a* жағдай – жоғарғы және төменгі электрондық күйлердің ядроаралық қашықтықтары бірдей. Франк-Кондон принципіне сәйкес, ядроаралық қашықтық көшу уақыты ішінде өзгермейді. Сондықтан $E-r$ диаграммасында көшу тік бағытта (вертикаль) өтуге тиіс. Егер молекула негізгі ($v''=0$) электрондық және ($v'=0$) тербеліс күйлерде тұрған болса, онда ең ықтимал көшу суреттегі тік сызықпен белгіленген көшу болады. Бұл ($v'=0$) прогрессиядағы (0, 0)-көшуіне сәйкес ең күшті сызық. *б* жағдай – жоғарғы электрондық күйдің ядроаралық қашықтығы негізгі күйдікіне қарағанда біршама үлкен. Енді үлкен ықтималдықпен $v''=0$ күйден жоғарырақ тербеліс күйіне тік көшуі байқалады; жоғарғы тербеліс күйінің нөмірі жоғарғы және төменгі күйлердің ядроаралық қашықтықтарының айырмасына тәуелді (суретте ($v'=2$)). Әрине, төменірек не жоғарырақ күйлерге көшулер интенсивтіктері төмен болады.



14.2-сурет



14.3-сурет

в жағдай – жоғарғы күйдегі ядроаралық қашықтық төменгіге қарағанда едәуір үлкен. Сондықтан v' мәндері үлкен тербеліс деңгей-леріне де, энергиясы берілген қозған күйдің диссоциациялану энергиясына басым күйлерге де көшулердің болуы мүмкін. Осы соңғы күйлерден молекула тербеліс периодынан аз уақыттарда диссоциацияланады. Осы жағдайда пайда болған атомдардың кинетикалық энергиясы кез келген шамаға ие бола алатындықтан, көшулер квантталмайды; нәтижесінде спектрде континуум байқалады.

Электрондық-тербеліс көшулерінің нәзік түзілісі. Екі атомды молекуланың электрондық спектрі бір шекараға жинақтала түсетін сызықтардың (жолақтардың) бір немесе бірнеше серияларынан тұрады, бұл өзі электрондық көшудің “дөрекі” тербелістік түзілісі. Бірақ осы “сызықтардың” әрқайсысы не кеңейген әрі жайылған жолақ сияқты, не егер спектрлік құралдың ажыратқыштығы жеткілікті үлкен болса, онда жақын орналасқан көп сызықтарға жіктеледі. Осылай спектрдің нәзік, айналыс түзілісі байқалады.

Борн-Оппенгеймер жуықтауына сәйкес екі атомды молекуланың толық энергиясы мынаған тең:

$$\varepsilon = \varepsilon_{эл} + \varepsilon_{терб} + BJ(J+1) \text{ (см}^{-1}\text{)}. \quad (14.3)$$

Толық энергияның өзгерісін былай өрнектеуге болады

$$\Delta\varepsilon = \Delta(\varepsilon_{эл} + \varepsilon_{терб}) + \Delta[BJ(J+1)] \text{ (см}^{-1}\text{)}, \quad (14.4)$$

ал осы өзгеріске сәйкес спектрлік сызықтың толқындық саны

$$\bar{\nu}_{сн} = \bar{\nu}(v', v'') + \Delta[BJ(J+1)] \text{ (см}^{-1}\text{)}, \quad (14.5)$$

мұнда $\bar{\nu}(v', v'')$ арқылы электрондық-тербеліс көшудің толқындық саны белгіленген. Бұл толқындық сан жоғарыда қарастырылған, мәселен, (0, 0) немесе (1, 0) және т.т. көшулердің әйтеуір біреуіне сәйкес келеді. Мұнда негізінен $\Delta[BJ(J+1)]$ мүшесіне көңіл бөлінеді.

J үшін сұрыптау ережелері молекуланың электрондық көшу түрі-не тәуелді. Егер жоғарғы да, төменгі де электрондық күйлер $^1\Sigma$ -күйлер (яғни ядроларды қосатын оське қатысты электрондық импульс моменті жоқ күйлер) болса, онда мына шарт:

$$\Delta J = \pm 1 \quad (14.6)$$

$^1\Sigma \rightarrow ^1\Sigma$ көшулер үшін сұрыптау ережесі болады. Ал қалған басқа көшулер үшін (ең болмаса күйлердің біреуі не төменгі, не жоғарғысы-молекула осіне қатысты импульс моментіне ие) сұрыптау ережесі

$$\Delta J = 0 \text{ немесе } \pm 1. \quad (14.7)$$

Соңғы жағдайда қосымша тиым салу болады: $J=0$ болатын күйден басқа $J=0$ күйге көшу болмайды, яғни

$$J=0 \rightarrow J=0 \quad (14.8)$$

Сонымен, $^1\Sigma$ -күйлері арасындағы көшулер болғанда спектрде тек P -және R -тармақтары болады, ал басқа көшулер үшін бұларға қосымша тағы Q -тармағы байқалады.

(14.5) теңдеуді былайша жазуға болады

$$\bar{\nu}_{cm} = \bar{\nu}(v', v'') + B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1), \quad (14.9)$$

мұндағы B', J' – жоғарғы, ал B'', J'' – төменгі электрондық күйге қатысты.

Енді айналыс, нәзік түзілісті талдауға кіріселік. Ол үшін (14.6), (14.7), (14.8) сұрыптау ережелерін спектрлік сызықтар үшін (14.9) өрнекке қолдану керек. Мұнда ескеретін нәрсе, P -және R -тармақтары үшін төменде келтірілетін талдау, жоғарыда тербеліс-айналыс спектрі үшін талдаумен бірдей. Тек бұрын B_0 және B_1 шамалары төменгі және жоғарғы тербеліс күйлеріне қатысты болса, ал енді B'' және B' төменгі және жоғарғы электрондық күйлерге қатысты шамалар.

P -, R - және Q -тармақтары үшін мына өрнектер шығады

1. P -тармақ: $\Delta J = -1, J'' = J' + 1,$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_m = \bar{\nu}(v', v'') - (B' + B'')(J' + 1) + (B' - B'')(J' + 1)^2 \quad (cm^{-1}), \quad (14.9a)$$

мұндағы $J' = 0, 1, 2, \dots$

2. R -тармақ: $\Delta J = +1, J' = J'' + 1$

$$\Delta \varepsilon = \bar{\nu}_R = \bar{\nu}(v', v'') - (B' + B'')(J' + 1) + (B' - B'')(J' + 1)^2 \quad (cm^{-1}), \quad (14.9b)$$

мұндағы $J'' = 0, 1, 2, \dots$

Жоғарғы екі теңдеуді бір теңдеуге біріктіруге болады

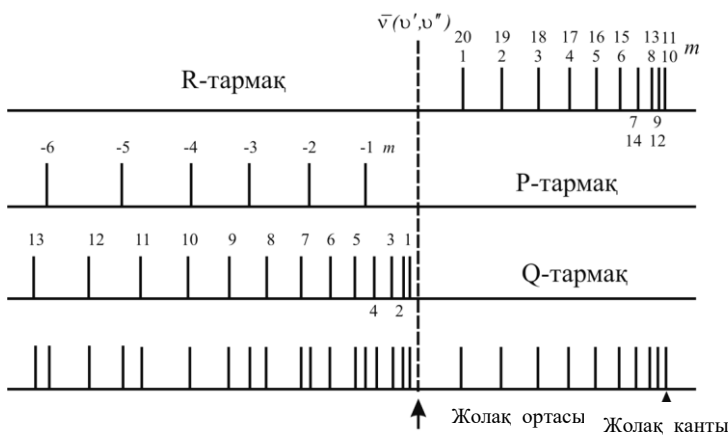
$$\bar{\nu}_{R,P} = \bar{\nu}(v', v'') + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2, \quad (14.9b)$$

мұндағы $m = \pm 1, \pm 2, \dots$

R -тармақ сызық-тарының арақашықтығы нольге тең болатын нүкте **жолақтың қанты** деп аталады.

3. Q -тармақ: $\Delta J = 0, J' = J'';$

$$\Delta \varepsilon_Q = \bar{\nu}_Q = \bar{\nu}(v', v'') - (B' + B'')J'' + (B' - B'')J''^2 \quad (cm^{-1}), \quad (14.9r)$$



14.4-сурет

мұндағы $J'' = 1, 2, 3, \dots$

Тиым салу (14.8) ережесіне сәйкес $J'' = J' \neq 0$. Сонымен, жолақ ортасында тағы да ешбір сызық болмайды. Q -тармақтың түрі 14.4-суретте келтірілген, мұнда да бұрынғыдай $B' < B''$ деп алынған.

Молекуланың ыдырауы (диссоциациялануы). Екі атомды молекула құрамына енген атомдардың ядролары бірімен-бірі салыстырғанда ұдайы тербеліп тұрады. Егер бұлардың ауытқулары шамалы ғана болса, онда молекуланың тербелісі гармоникалық болады да, потенциалдық энергиясының ауытқуға тәуелділігі

параболамен кескінделеді. Бұған қарағанда квазисерпімді күш пен потенциалдық энергия шамасы ядролар тепе-теңдік қалыптан неғұрлым қашықтаған сайын арта бермек. Бірақ шындығында молекула құрамындағы атомдардың арасы өте қашықтап кетсе, оларға әсер етуші тартылыс күші нөлге ұмтылады, молекуланың потенциалдық энергиясының бұған сәйкес тұрақты мәні болады. Сондықтан молекуланың потенциалдық энергиясының қисығы дәл парабола болмайды, Морзе функциясымен кескінделеді; ядролардың арақашықтығы артқан сайын молекуланың потенциалдық энергиясының мәні бір тұрақты шамаға жуықтай береді. Потенциалдық энергия бір тұрақты шамаға жеткенде молекула құрамындағы атомдардың ядролары бірінен-бірі өте қашықтайды, сонда олардың арасындағы байланыс үзіледі, яғни молекула екі бөлікке ыдырайды. Молекуланың осылай ыдырауын **диссоциация** деп атайды. Сөйтіп молекуланың энергиясы бір шектеулі мәніне (Морзе қисығының шегіне) жеткенде молекула диссоциацияланады (ыдырайды), энергияның осы мәнін молекуланың D диссоциация энергиясы деп атайды.

Қалыпты жағдайда молекула негізгі күйінде болады, яғни оның тербеліс күйін сипаттайтын кванттық сан $v=0$ болады. Молекулаға сырттан энергия берілсе, онда ол козады да, жоғарғы энергия деңгейіне көшеді, ядролардың арасы қашықтай түседі. Егер молекулаға сырттан берілген энергия мөлшері диссоциация энергиясынан кем болмаса, онда молекула ыдырайды, сонда берілген энергияның ыдырау энергиясынан артық үлесі айырылысқан атомдардың кинетикалық энергиясына айналады.

Енді молекуланың D_0 диссоциация энергиясын анықтау әдістерін қарастырайық.

1. Осы D_0 энергияны молекуланың тербеліс деңгейлерінің бірігіп, тұтасып жататын шекарасы

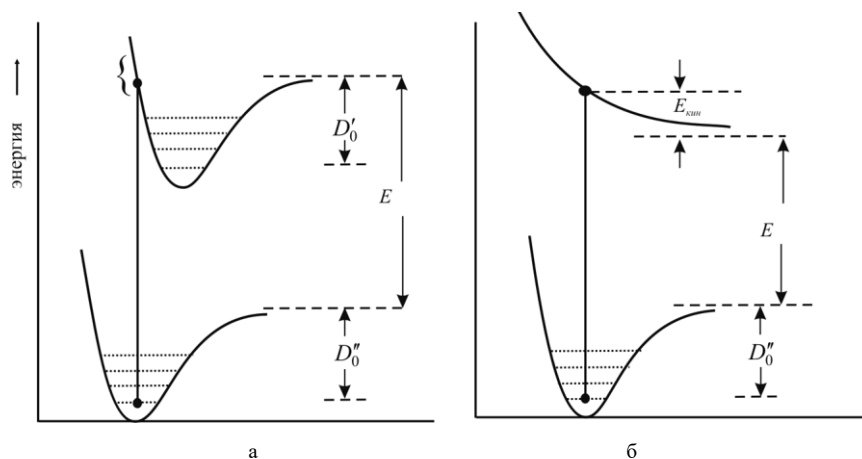
бойынша анықтауға болады. Осы шекара молекуланың ыдырауына сәйкес келеді. Ең төменгі тербеліс деңгейінен ($\nu=0$) осы шекараға дейінгі биіктік D_0 шамасын сипаттайды. D_0 мәні көршілес тербеліс деңгейлерінің айырмаларының қосындысына, басқаша айтқанда, барлық тербеліс кванттарының қосындысына тең, яғни

$$D_0 = \sum_{\nu} \Delta E_{\nu+\frac{1}{2}} \nu = 0, 1, 2, \dots$$

2. Молекуланың негізгі электрондық күйіне сәйкес D'_0 диссоциация энергиясымен қатар қозған электрондық күйдегі молекуланың D'_0 диссоциация энергиясын анықтауға болады (14.5-сурет). D'_0 мәнін молекуланың жұтылу спектрі бойынша табуға болады. Электрондық-тербеліс жұтылу спектрі төменгі электрондық деңгейден қозған электрондық-тербеліс деңгейлеріне көшкенде пайда болатын жолақтардан тұрады. Егер жұтылған қоздыру энергиясының бір бөлігі ыдыраған (диссоциацияланған) молекула бөліктеріне кинетикалық энергия беруге жұмсалатын болса, онда жолақтардың бірігу шекарасынан кейін тұтас жұтылу алқабы пайда болады. Жолақтардың бірігіп, тұтас спектрге ауысқан шекарасын интерполяция жолымен тауып, молекуланың D'_0 энергиясы тікелей анықталатын болады (14.5,а-сурет):

$$\bar{\nu} \text{ (тұтас спектр шекарасы)} = D''_0 + E_{\text{козд.}}$$

3. Молекуланың орнықты электрондық күйлерімен қатар орнықсыз күйлері де болады; бұларға минимумы жоқ потенциалдық қисық сәйкес келеді (14.5,б-сурет). Молекуланы орнықты электрондық күйден орнықсыз күйге көшіргенде молекуланың диссоциациялануы байқалуы мүмкін.



14.5-сурет

Потенциалдық қисықтың минимумы жоқ, сондықтан қоздырылу нәтижесінде молекула осы күйге ауысқанда, ол атомдарға ыдырайды, ал бұлардың толық энергиясы $E_{\text{козд.}}$ қоздыру энергиясына тең болады. Диссоциация нәтижесінде пайда болған атомдар $E_{\text{кин}}$ кинетикалық энергиямен ұшып шығады; бұл энергия молекуланы диссоциациялауға жұмсалған энергиядан артылған энергияға тең (14.5,б-сурет). Молекуланың орнықсыз күйге көшіру процесіне тұтас жұтылу спектрі сәйкес келеді, өйткені орнықсыз күй квантталмаған.